

26 B 121
(26 B 012-1)

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
昭 41-19511
公 告 昭 41.11.11

(全 4 頁)

ビニール芳香族重合体生成に関する改良

特 願 昭 39-36380
出 願 日 昭 39. 6. 29
優先権主張 1963. 7. 2 (イギリス国)
26249/63
発 明 者 ニコラース・ジョセフ・ヘンリクス・ギュールベン
オランダ国シャルクハール・エールデイク 88
同 ハンス・ジョヴァンニ・ゲリッセン
オランダ国デヴエンター・レムブラント・カデ 15
出 願 人 コニンクリ・デ・ケ・インダストリエール・マーチャツパイ・ノウリ・ウント・ファン・デル・ランデ・ナームローゼ・フエンノートチャツプ
オランダ国デヴエンター・ブリント 13
代 表 者 ウイルヘルムス・ジエー・エル
同 ジョセフ・ビー・エル・ファンデル・ランデ
代 理 人 弁理士 中松潤之助 外 3 名 *

*発明の詳細な説明

本発明はビニール芳香族単量体より重合体を生成するものに関する。

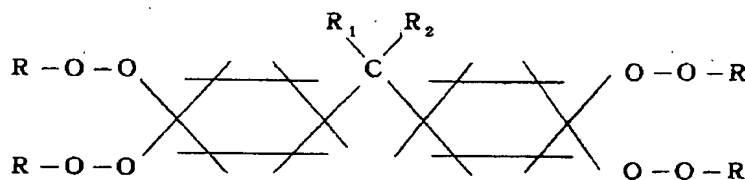
ビニール芳香族単量体、例えばスチレン、 α -メチールスチレン、ビニールトルエン、ビニールカルバゾール及びこれらの化合物の混合物が有機パーオキサイド、特にジアシルパーオキサイド、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジアルキールパーオキサイド例えばデ-3'-ブチルパーオキサイド及びパーエステル例えば3'-ブチルパーアセテート、3'-ブチルパーベンゾエートの形に於ける重合開始剤 (polymerisation initiators) の存在で70°~200℃の温度で重合されることは公知である。

生成される重合体の平均分子量は重合の割合に依り変る。後者は次の事項によつて大きな程度に決定される：

- (a) パーオキサイドの開始剤の性質及び濃度及び
(b) 重合が起る温度、

一般に重合体の平均分子量は重合の割合に反比例する。重合の割合に於ける増加は例えば重合温度を増加することにより、分子量に減少を導く。それ故に、スチレンのパーオキサイド重合に於ては、重合温度に関する限りでは、實際上平均分子量に関する必要の為に最大に保つ必要がある。

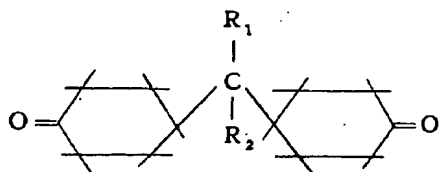
次の一般式のパーオキサイドを使用することによつて



茲に於てRは3'-アルキール又は3'-アラルキール基を表わし、R₁ 及びR₂ は1~2個の炭素原子を有するアルキール基を表わし、ビニール芳香族単量体よりの重合体の生成に於て好ましくは70~200℃の重合温度を使用すれば、同じ条件でこれまでに使用されているパーオキサイドを使用するより高率の重合が得られるばかりでなく、得られる重合体は高い平均分子量を有することが意外にも発見された。

一方に於て本発明によるパーオキサイドを使用し、他方に於てこの目的の為にこれまで使用されたパーオキサイドを使用することによつて同じ平均分子量を有する重合体を生成する為のビニール芳香族単量体の重合に於て、本発明に依るパーオキサイドの助けで得られる重合体は定性的に良好であることが又発見された。

本発明を有効ならしめるのに使用されるパーオキサイドは次記の一般式の化合物を



(茲に於てR₁ 及びR₂ は前述の定義の通りである) 3'' アルキール又は3'' アラルキールハイドロパーオキシドと酸-反応触媒の存在で反応させ、然る後反応中に生成する水を反応帯から除去することによつて得られる。

パーオキシド生成反応は好ましくは20°〜50℃の温度でベンゼンに於て行われ、反応中生成される水は減圧に於てベンゼンとアゼオトロップ蒸留によつて除かれる。

使用されるパーオキシドは好ましくは次記のものを包含する：

2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチル-パーオキシシクロヘキシル)-プロパン、

2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-アミール-パーオキシシクロヘキシル)-プロパン、

2, 2-ビス(4, 4-ジキュミール-パーオキシシクロヘキシル)-プロパン

及び

2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチル-パーオキシシクロヘキシル)-ブタン

本発明は更に次の実施例によつて説明される。真粘度 (intrinsic viscosity) (η) はこれらの実施例に述べられており、Allen: "Characterization of Polymers" (Butterworth, London 1959) p 173 に述べられている如き粘度を意味している。1/g で表わされ、溶剤としてのトルエンで25℃に於て測定される。

平均分子量は次式によつて計算される

$$\overline{M}_v = 2.88 \times 10^5 \times (\eta)^{1.247}$$

(J.W. Breitenbach: - Monatshefte " für Chemie" 159 (1950) 455 参照) *

パーオキシド

- a. . . 2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチル-パーオキシシクロヘキシル)-プロパン
- b. . . "
- c. . . "
- d. . . デベンゾイルパーオキシド
- e. . . "

* 実施例 1

118 g (0.5 モル) の2, 2-ビス(4-ケトシクロヘキシル)-プロパン、281 g (3 モル) の3''-ブチル-ハイドロパーオキシド及び0.8 ml のH₂SO₄ (70 wt-%) の600 ml のベンゼンに於ける混合物を40℃の温度に加熱する。反応中に生成される水は減圧下でベンゼンとアゼオトロップ蒸留によつて除去される。水の蒸溜中、ベンゼンは反応混合物に戻される。この方法は40℃の最大最終ボット温度で2時間続けられる。

次いで、反応混合物は100 ml の重炭酸ソーダ(5%)で、次いで250 ml の水で2度処理することによつて酸より遊離せしめられる。その後、揮発物質を除く為に、40℃の温度で真空蒸発される。この生成物は420 ml のエーテルと980 ml のエタノールとの混合物で採り上げられ、この溶液はそれから0℃に冷却することによつて結晶せしめられる。

濾過後、228 g の白色結晶の2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチル-パーオキシシクロヘキシル)-プロパンが生成され、即ち2, 2-ビス(4-ケトシクロヘキシル)-プロパンに換算して81%の収率である。

活性酸素含有量	11.30 % (理論量 11.43 %)
炭素	66.21 % (" 66.43 %)
水素	10.38 % (" 10.71 %)

このパーオキシドはそれから等しい重量部のベンゾイルパーオキシド、3''-ブチルパーベンゾエート、3''-ブチルパーアセートと重合開始剤として比較される。この為に、100重量部の抑制剤のないステレンと0.2重量部のパーオキシドとがガラス製反応容器に装入される。空中酸素の除去後、反応容器は密封され、110℃の温度に加熱される。得られる結果を次表に示す。

反応時間(hr)	転換(%)	(η)	\overline{M}_v
1½	55.4	0.095	153.000
2	81.5	0.119	205.000
3½	97.8	0.132	230.000
2	48.5	0.078	120.000
6	72.0	0.086	136.000

f. . 3''-ブチールパーベンゾエート	2	40.9	0.078	120.000
g. . "	6	99.5	0.115	190.000
h. . 3''-ブチールパーアセテート	2	52.5	0.068	102.000
i. . "	6	99.4	0.097	157.000

一般条件では、2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチール-パーオキシシクロヘキシル)-プロパンは上表に述べた他のパーオキサイドと比較して、最も速い重合を生ずることが実験 a, d, f, h より明かである。

殆んど同じの転換率に於ける高率の重合にも拘らず本発明によるパーオキサイドの使用で高分子量が得られることが実験 a, h より明かである。重合は殆んど完全であることが実験 c, g, i か

*ら明かである。

実施例 2

実施例 1 に述べた手段で生成された 2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチール-パーオキシシクロヘキシル)-プロパンが 3''-ブチールパーアセテートとスチレンに対する重合開始剤として比較される。

重合反応条件例えば使用するパーオキサイド%、重合温度、時間及び生成、結果が次表に示される。

パーオキサイド	%パーオキサイド	温度℃	反応時間 hr	%転換	(η)	\overline{M}_v
2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチール-パーオキシシクロヘキシル)プロパン	0.20	110	3	99.6	0.110	185,000
"	0.15	110	5	100.0	0.122	210,000
"	0.10	110	5	98.8	0.132	230,000
"	0.20	120	2	97.3	0.107	180,000
"	0.20	130	1.5	87.4	0.091	145,000
"	0.20	100	6	98.7	0.162	295,000
3''-ブチールパーアセテート	0.20	110	5	100.0	0.075	115,000
"	0.20	100	6	94.2	0.138	245,000
"	0.10	100	6	60.9	0.127	220,000

実施例 3

空気で窒素によつて除去されているオートクレーブに次のものが順序に導入される：

200 重量部の蒸溜水；

0.3 " ポリビニールアルコール (ELVA NOL 50-42 の商品名で E. I. Du Pont de Nemours によつて市販される)；

100 重量部の抑制剤のないスチレン；

0.2 重量部の実施例 1 に述べた様にして得られる 2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチール-パーオキシシクロヘキシル)-プロパン

110℃で4時間の反応時間後、完全な転換が得られる。真粘度 (η) と分子量 \overline{M}_v は夫々 1.36 及び 240,000 である。

他は同じ条件で6時間の重合後、2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチール-パーオキシシクロヘキシル)-プロパンの代りに 0.2 重量部の 3''-ブチールパーアセテートを使用すると、完全に転換された生成物が得られ、その真粘度 (η) と分子量 (\overline{M}_v) は夫々 0.099 と 160,000 である。

実施例 4

実施例 3 に述べた様な手段で、100 重量部のスチレンは 0.4 重量部の 2, 2-ビス(4, 4-ジ3''-ブチール-パーオキシシクロヘキシル)-プロパンで重合され、又同量のスチレンは 0.2 重量部の 3''-ブチールパーアセテートで略同じ分子量を有する重合体に重合される。

生成結果は次表に示す：

パーオキサイド	(η)	\overline{M}_v	衝撃強度 kg/cm ² cm	溶解係数	残留スチレン 含有量%
0.4%の2, 2-ビス(4, 4-チ3''-ブチル-パーオキシ-シクロヘキシル)プロパン	1.00	163.000	7.3	0.26	0.00
0.2%の3''-ブチル-パーアセテート	1.03	168.000	6.1	0.19	0.20

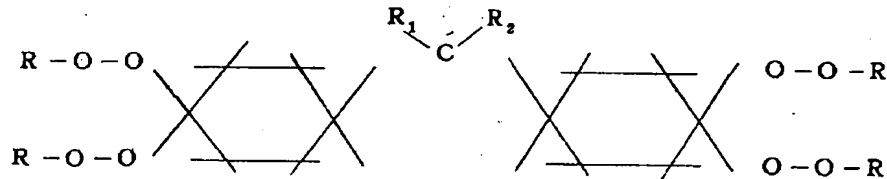
衝撃強度はノッチせずで ASTM - 0256 方法シャルビーにより測定される。

溶解係数は190℃の温度で B. S. 2782 (part 1-1956) により実施される。

本発明を有効ならしめるのには、重合反応は上述の実施例によつて示された様に、100°~130℃の温度で行うのが好ましい。使用するパー

*オキサイドの抑制剤の量は最初の単量体に対し、0.05~1.00 wt% の範囲であるのが好ましい。本発明の実施の態様を次に記す。

(1) 次の一般式を有する化合物を開始剤として使用するビニル芳香族単量体のパーオキサイド重合方法：



茲に於てRは3''アルキル又は3''アラルキル基を表わし、R₁ 及びR₂ は夫々1又は2個の炭素原子を有するアルキル基を表わす。

(2) 開始剤は2, 2-ビス(4, 4-チ3''-ブチル-パーオキシ-シクロヘキシル)-プロパンである第1項記載の方法。

(3) スチレンが単量体として使用される第1又は第2項記載の方法。

(4) 開始剤は出発単量体を基として0.05~1.00 wt% の濃度で使用される前記各項記載の方法。

(5) 重合は70°~200℃の温度で行われる前

*記各項記載の方法。

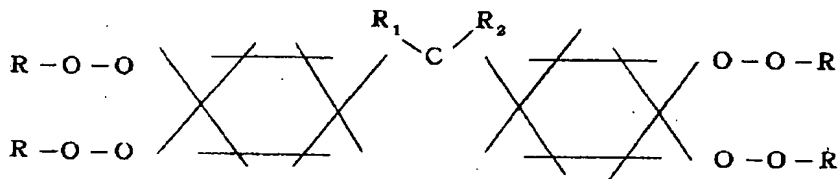
(6) 温度は100°~130℃である第5項記載の方法。

(7) 前述実施例について述べた様なビニル-芳香族単量体のパーオキサイド重合方法。

(8) 前記各項記載の方法によつて生成されるビニル芳香族重合体。

特許請求の範囲

1 次の一般式を有する化合物を開始剤として使用するビニル芳香族単量体のパーオキサイド重合方法：



茲に於てRは1-アルキル又は1-アラルキル基を表わし、R₁ 及びR₂ は夫々1又は2個

の炭素原子を有するアルキル基を表わす。